



Taller de espectroscopía, análisis conformacional y radicales

1. Los tres pentanos isómeros se cloran por separado a 300°C. El isómero A produce tres monocloropentanos diferentes; B da un monocloropentano y C da cuatro monocloropentanos diferentes.

a) Asignar estructuras para A, B y C.

b) ¿Cuántos dicloropentanos isoméricos son posibles a partir de B?

2. El tetrametilplomo  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , es un líquido volátil (punto de ebullición = 106°C) mientras que el fluoruro de plomo,  $\text{PbF}_2$ , es un sólido de punto de fusión alto (punto de fusión = 824°C) ¿Qué clases de fuerzas de enlace están presentes en los dos compuestos?.

3. Se hizo pasar una corriente de vapor de tetrametilplomo por un tubo de cuarzo calentado en un punto determinado, en el cual se depositó un "espejo" de plomo. El gas que escapaba del tubo resultó ser principalmente etano. A continuación, se calentó el tubo en otro punto, corriente arriba del espejo, mientras se hacía pasar más tetrametilplomo: apareció un espejo de plomo en la nueva zona de calentamiento, mientras desaparecía el antiguo; el gas que escapaba ahora resultó ser únicamente tetrametilplomo

a) Explique Ud. estos resultados experimentales en función de radicales libres intermedios.

b) Cuanto más corriente arriba se calentaba el tubo, tanto más lentamente desaparecía el espejo antiguo. Explique este hecho.

4. En cierto experimento se llevó a cabo una cloración radicalaria de una mezcla equimolar de neopentano y propeno. Después de separar los productos monoclorados, se encontró que éstos eran el cloruro de neopentilo (40%) y 3-cloro-1-propeno (60%).

a) Calcule las reactividades relativas de los hidrógenos sustituidos del propeno con respecto a los del neopentano en esta reacción de cloración.

b) Justifique desde el punto de vista teórico esta diferencia de reactividades.

5. Dadas las siguientes reacciones, dibuje un perfil de energía potencial para cada una de ellas y calcule  $\Delta H$  y  $E_a$  para la reacción inversa:

Reacción	$\Delta H$ (Kcal/mol)	$E_a$ (Kcal/mol)
----------	-----------------------	------------------

a. $A + B \rightarrow AB$	14	8
---------------------------	----	---

b. $XY + Z \rightarrow X + YZ$	4	16
--------------------------------	---	----

c. $E + E \rightarrow E_2$	20	0
----------------------------	----	---

d. $P \rightarrow Q$	0	6
----------------------	---	---



6. En cierto experimento se llevó a cabo una cloración radicalaria de una mezcla equimolar de 2,2-dimetilpropano y tolueno (metilbenceno). Después de separar los productos monoclorados, se encontró que éstos eran el 1-cloro-2,2-dimetilpropano (40%) y el cloruro de bencilo (80%).

a) Calcule las reactividades relativas de los hidrógenos sustituidos del tolueno con respecto a los del 2,2-dimetilpropano en esta reacción de cloración.

b) Justifique desde el punto de vista teórico esta diferencia de reactividades.

7. En la bromación fotoquímica de alcanos a temperatura de ambiente los factores energéticos de reactividades muestran que los hidrógenos 2° y 3° se sustituyen 80 y 1600 veces respectivamente más rápido que los hidrógenos 1°.

Sobre la base de estos datos. Calcule el porcentaje de cada isómero monobromado, que se obtendrá a partir del biciclo [2.2.0] hexano.

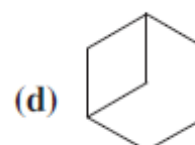
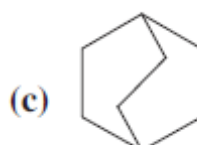
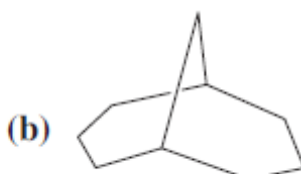
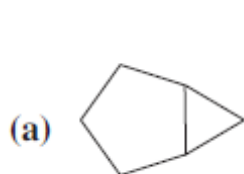
8. Dibuje la conformación más estable del

(a) etilciclohexano

(b) cis-1-ter-butil-4-isopropilciclohexano

9. Dibuje las dos conformaciones de silla del cis-1,4-dimetilciclohexano, y determine cuál confórmero es el más estable.

10. Dé el nombre de los siguientes compuestos.



11. (a) Dibuje las dos conformaciones de silla del cis-1,3-dimetilciclohexano y marque todas las posiciones como axiales o ecuatoriales.

(b) Indique cuál es la conformación de mayor energía y cuál es la de menor energía.

(c) La diferencia de energía en estas dos conformaciones se ha medido y ha resultado ser de aproximadamente 23 kJ/mol (5.4 kcal/mol). ¿Qué tanto de esta diferencia de energía se debe a la energía torsional de las relaciones gauche?

(d) ¿Cuánta energía se debe a la tensión estérica adicional de la interacción 1,3-diaxial?

12. Estudios conformacionales del etano-1,2-diol ( $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ) han demostrado que la conformación más estable alrededor del enlace central C-C es la gauche, la cual es 9.6 kJ/mol (2.3 kcal/mol) más estable que la conformación anti. Dibuje proyecciones de Newman de estos confórmeros y explique este curioso resultado.



13.

El compuesto A, un hidrocarburo con  $M^+ = 96$  en su espectro de masas, presenta los datos espectrales de  $^{13}\text{C}$  que se dan a continuación. Al reaccionar con  $\text{BH}_3$  y después de un tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$  básica, A se convierte en B, cuyos datos espectrales de  $^{13}\text{C}$  también aparecen abajo. Proponga estructuras para A y B.

**Compuesto A**

Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  desacoplada de banda amplia: 26.8, 28.7, 35.7, 106.9 y 149.7  $\delta$

DEPT-90: sin picos

DEPT-135: sin picos positivos; picos negativos a 26.8, 28.7, 35.7 y 106.9  $\delta$

**Compuesto B**

Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  desacoplada de banda amplia: 26.1, 26.9, 29.9, 40.5 y 68.2  $\delta$

DEPT-90: 40.5  $\delta$

DEPT-135: pico positivo en 40.5  $\delta$ ; picos negativos en 26.1, 26.9, 29.9 y 68.2  $\delta$

14.

Proponga la estructura del compuesto C, que tiene  $M^+ = 86$  en su espectro de masas, una absorción en infrarrojo a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y los datos espectrales de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  que siguen:

**Compuesto C**

Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  desacoplada de banda amplia: 30.2, 31.9, 61.8, 114.7 y 138.4  $\delta$

DEPT-90: 138.4  $\delta$

DEPT-135: pico positivo a 138.4  $\delta$ ; picos negativos a 30.2, 31.9, 61.8 y 114.7  $\delta$

15.

El compuesto F es un hidrocarburo con  $M^+ = 96$  en su espectro de masas. Al hacerlo reaccionar con  $\text{HBr}$  forma el compuesto G. Proponga las estructuras de F y G, cuyos datos espectrales de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  se muestran abajo:

**Compuesto F**

Espectro de  $^{13}\text{C}$  desacoplado de banda amplia: 27.6, 29.3, 32.2 y 132.4  $\delta$

DEPT-90: 132.4  $\delta$

DEPT-135: pico positivo a 132.4  $\delta$ ; picos negativos a 27.6, 29.3 y 32.2  $\delta$

**Compuesto G**

Espectro de  $^{13}\text{C}$  desacoplado de banda amplia: 25.1, 27.7, 39.9 y 56.0  $\delta$

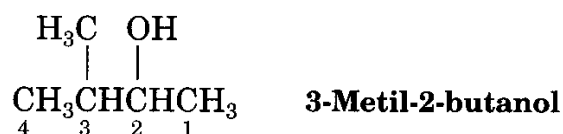
DEPT-90: 56.0  $\delta$

DEPT-135: pico positivo a 56.0  $\delta$ ; picos negativos a 25.1, 27.7 y 39.9  $\delta$



16.

El 3-metil-2-butanol tiene cinco señales en su espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , a 17.90, 18.15, 20.00, 35.05 y 72.75  $\delta$ . ¿Por qué no son equivalentes los dos grupos metilos fijos al C3? Quizá le ayude elaborar un modelo molecular.

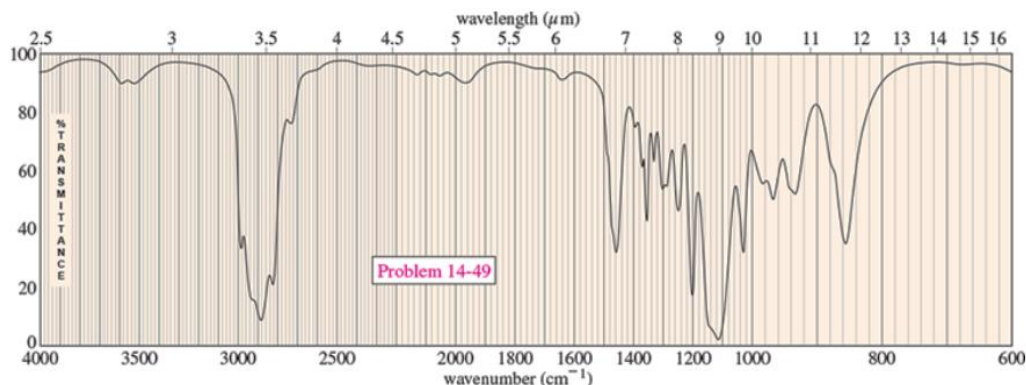


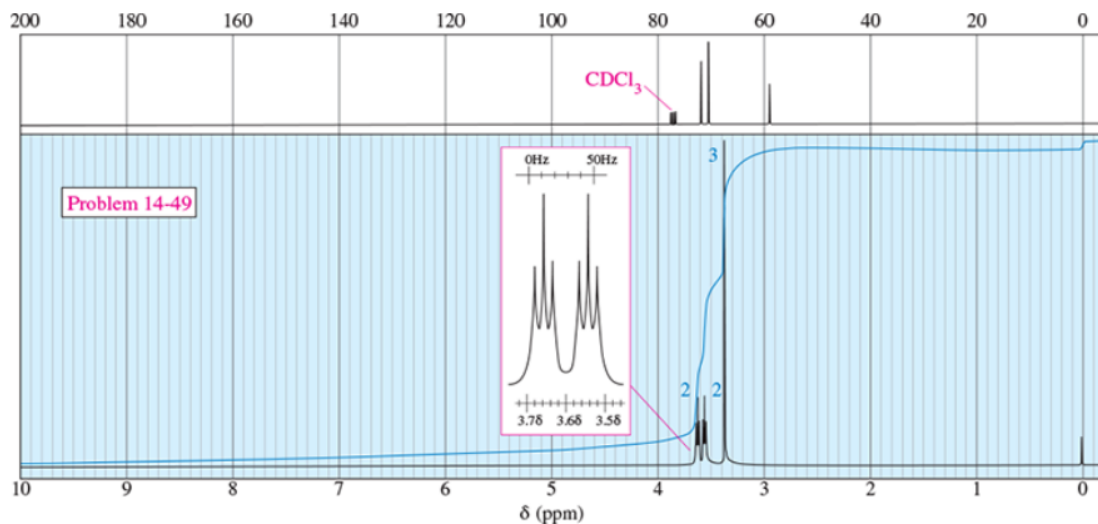
17.

Un espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del 2,4-pentanodiol comercial muestra *cinco* picos en 23.3, 23.9, 46.5, 64.8 y 68.1  $\delta$ . Explique por qué.

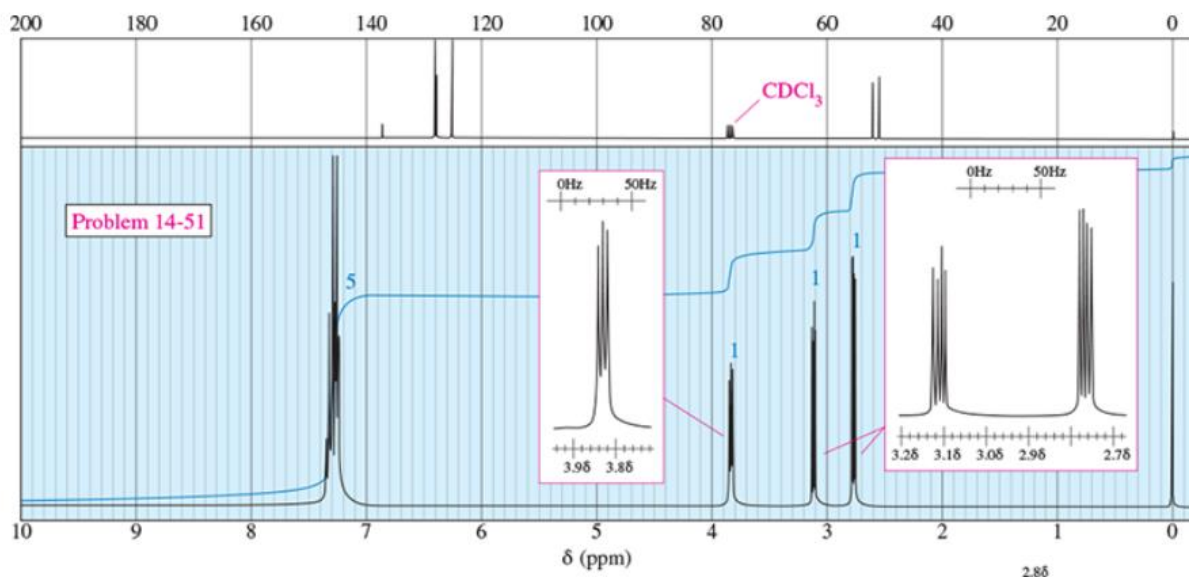
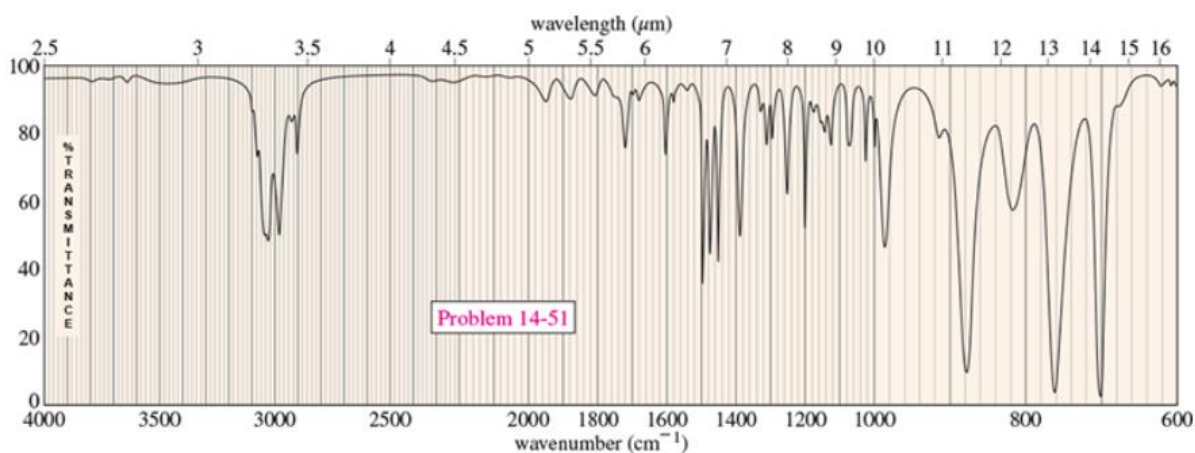


18. Se llevó a cabo una reacción catalizada por un ácido usando metil cellosolve (2-metoxietanol) como disolvente. Cuando el 2-metoxietanol se volvió a destilar, también se recuperó una fracción de punto de ebullición más alto (pe de 162 °C). El espectro de masas de esta fracción mostró una masa molecular de 134. Aquí se muestran los espectros de IR y de RMN. Determine la estructura de este compuesto y proponga un mecanismo para su formación.





19. Un compuesto de formula molecular  $C_8H_8O$  da los espectros de IR y de RMN mostrados aquí. Proponga una estructura y muestre cómo es consistente con las absorciones observadas.

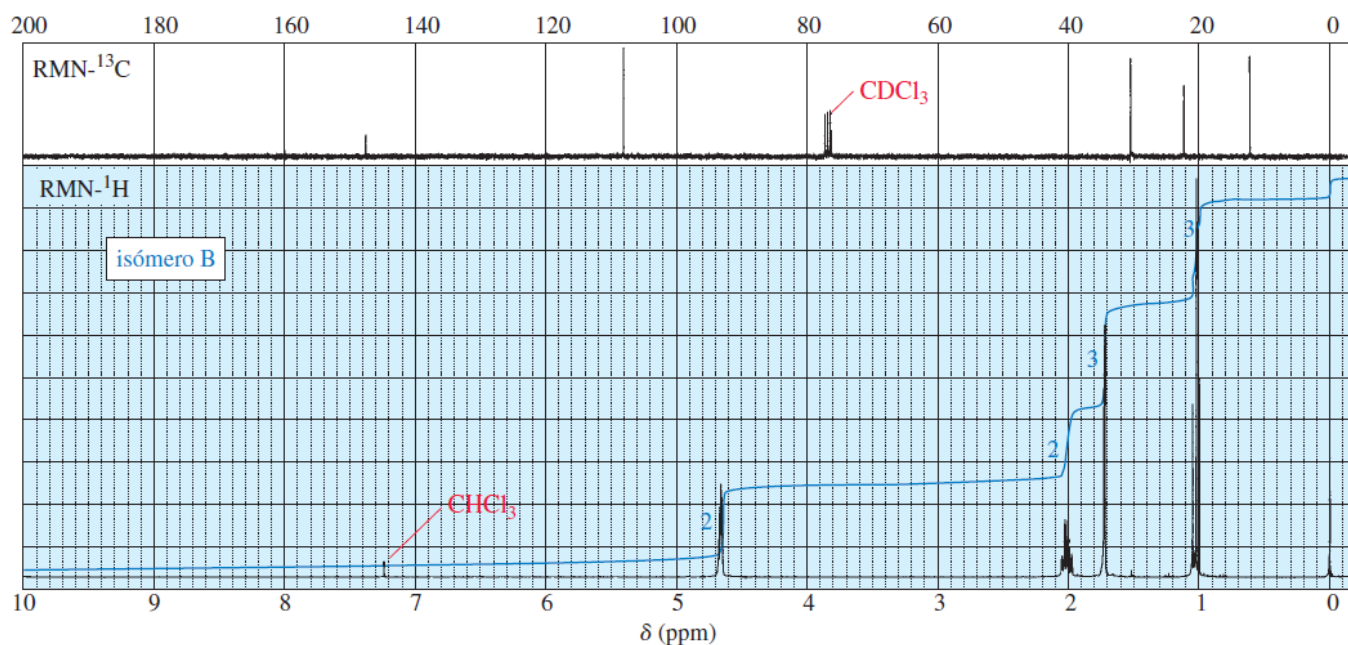
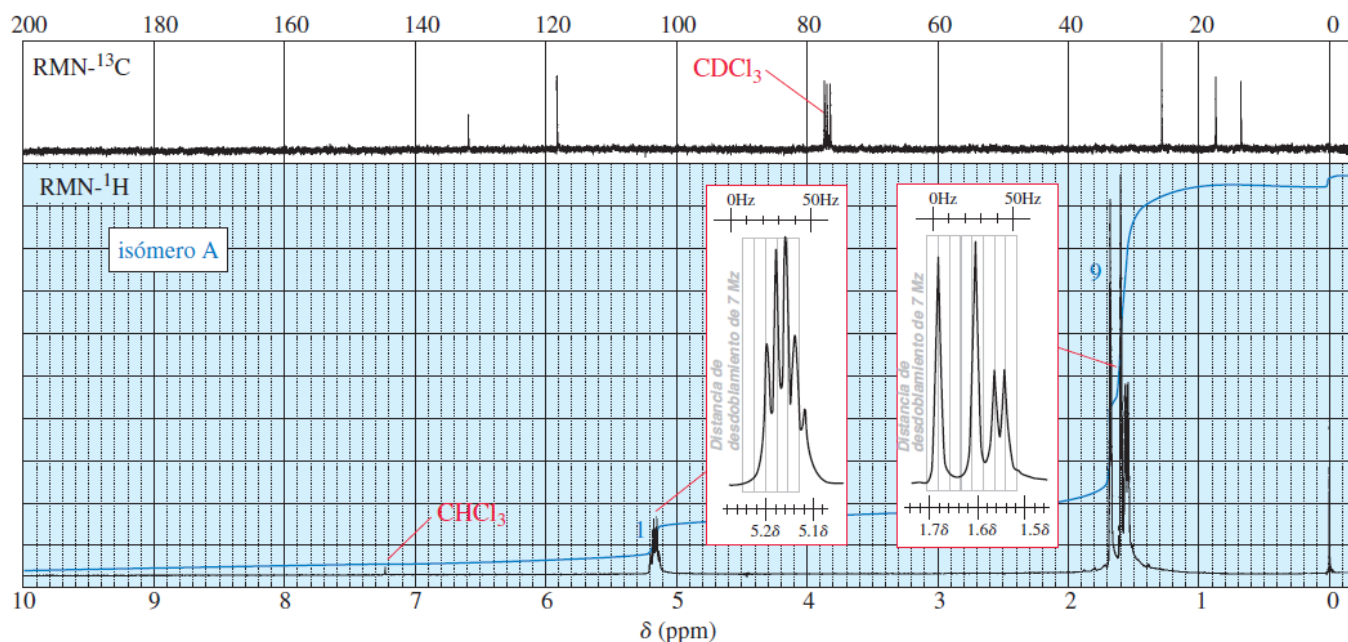




20. Cuando se trata el 2-cloro-2-metilbutano con una variedad de bases fuertes, los productos siempre parecen contener dos isómeros (A y B) de fórmula  $C_5H_{10}$ . Cuando se usa hidróxido de sodio como la base, predomina el isómero A. Cuando se usa ter-butóxido de potasio como la base, predomina el isómero B. Abajo se dan los espectros de RMN- $^1H$  y  $^{13}C$  de A y B.

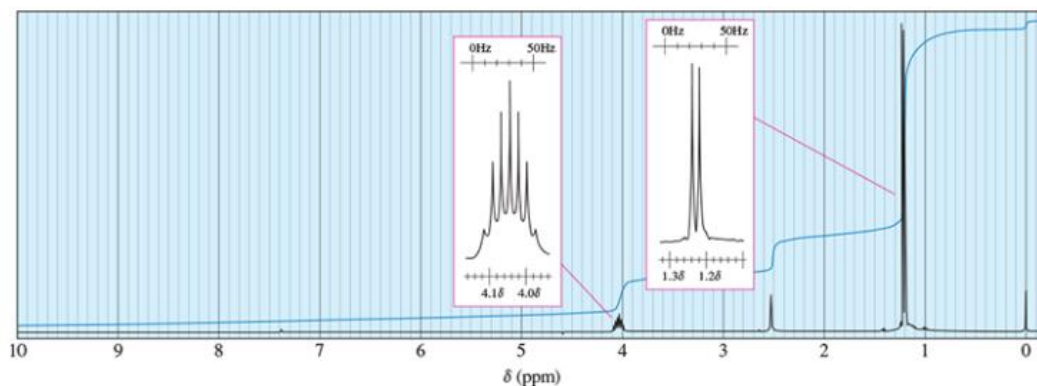
(a) Determine las estructuras de los isómeros A y B.

(b) Explique por qué A es el producto principal cuando se usa hidróxido de sodio como la base y por qué B es el producto principal cuando se usa ter-butóxido como la base.



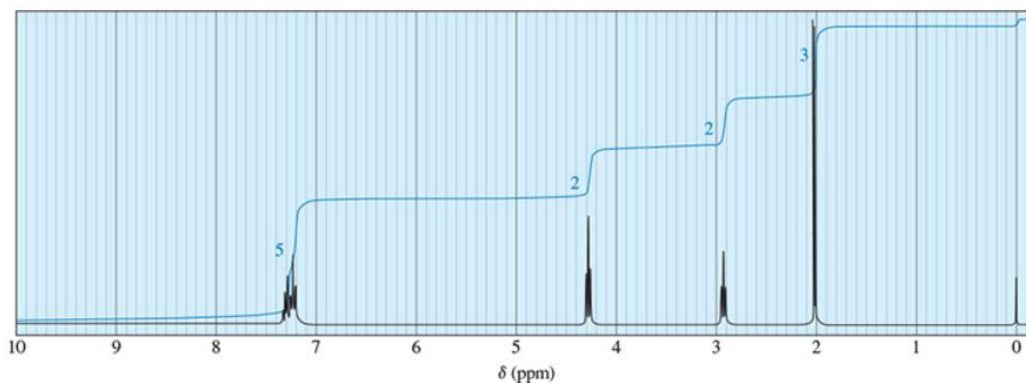


21. El siguiente espectro de RMN de protón es el de un compuesto de fórmula molecular  $C_3H_8O$ .



- (a) Proponga una estructura para este compuesto
- (b) Asigne las señales para mostrar cuáles protones dan origen a cuáles señales en el espectro.

22. Un compuesto ( $C_{10}H_{12}O_2$ ) cuyo espectro se muestra aquí a partir de una mezcla de reacción que contenía 2-feniletanol y ácido acético.



- (a) Proponga una estructura para este compuesto.
- (b) Asigne las señales para mostrar cuáles protones dan origen a cuáles señales en el espectro.